

Sanidad vegetal y protección de cultivos**Artículo de investigación científica y tecnológica**

Cuantificación voltamétrica de carbofurano en papa (*Solanum tuberosum* L., Solanaceae)

Voltammetric quantification of Carbofuran in potato (*Solanum tuberosum* L., Solanaceae)

Quantificação voltamétrica de carbofurano em batata (*Solanum tuberosum* L., Solanaceae)

Adriana Elizabeth Lara-Sandoval,¹ Sandra Patricia Chaparro-Acuña²

¹ MSc, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Docente de cátedra, Grupo de Investigación en Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia. adriana.lara@uptc.edu.co

² MSc, Universidad Nacional de Colombia. Profesora asistente, Grupo de Investigación en Química Ambiental, Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia. patricia.chaparro@uptc.edu.co

Fecha de recepción: 06/10/2015

Fecha de aceptación: 02/11/2016

Lara-Sandoval AE, Chaparro-Acuña SP. 2017. Cuantificación voltamétrica de carbofurano en papa (*Solanum tuberosum* L., Solanaceae). Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria. 18(2):275-284

DOI: http://dx.doi.org/10.21930/rcta.vol18_num2_art:627

Resumen

El exceso en la aplicación de plaguicidas puede generar acumulaciones en los tubérculos de papa que sobrepasen el límite máximo residual (LMR) presentado por el Codex Alimentarius, lo cual representa riesgos para la salud de los consumidores. La cuantificación de plaguicidas es un proceso costoso y de difícil acceso para los cultivadores y entes de salud y de vigilancia. En este artículo se presenta una metodología sencilla, económica y asequible para la cuantificación de carbofurano en tubérculos. El método de voltametría diferencial de pulso (DPV) para carbofurano fue validado para su cuantificación en papa. El estudio fue realizado usando como electrolito de soporte la solución *buffer*

Britton-Robinson, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como electrodo auxiliar. El insecticida en papa fue extraído por reparto sólido-líquido y los resultados obtenidos fueron contrastados por espectroscopía UV-Vis, lo cual permitió deducir que el método voltamétrico genera resultados satisfactorios, precisos y confiables para la cuantificación de carbofurano en muestras de este tubérculo. Estos resultados son una evidencia del uso de carbofurano en el municipio de Ventaquemada (Boyacá). Este método de detección de carbofurano puede utilizarse como una herramienta para monitorear el uso de estos compuestos químicos en la papa.

Palabras clave: electroquímica, insecticidas, productos agrícolas, *Solanum tuberosum*

Abstract

Overuse of pesticides may result in their accumulation in potato tubers and be a risk to consumer health if they exceed the permissible Maximum Residual Limit (LRM) by the Codex Alimentarius. Quantification of pesticide residues is expensive and mostly inaccessible to farmers, health authorities and supervisory entities. This paper describes a simple, economical and simple method for quantifying carbofuran in tubers. The differential pulse voltammetry method for carbofuran was validated for quantification in potato. A Britton-Robinson buffer was used as an electrolyte supporting solution, glassy carbon as working electrode, Ag/AgCl as reference electrode and platinum as counter electrode. The pesticide

was extracted from the potato through a solid-liquid partition method and the results obtained by voltammetry were compared with UV-Vis spectroscopy deducing that the voltammetric method generates accurate and reliable results for carbofuran quantification in tubers. The proposed method was successfully applied to the determination of carbofuran in potato samples with satisfactory results. These results indicate the use of carbofuran in the town of Ventaquemada in the department of Boyacá, Colombia. This carbofuran detecting method can be used as a tool to monitor the use of this chemical compound in potato tubers.

Keywords: Electrochemical, Insecticides, Agricultural products, *Solanum tuberosum*

Resumo

O excesso na aplicação de praguicidas pode gerar acumulações nos tubérculos de batata que ultrapassarem o limite máximo residual (LMR) apresentado pelo Codex Alimentarius, o qual representa riscos para a saúde dos consumidores. A quantificação de praguicidas é um processo caro e de difícil acesso para os cultivadores e entes de saúde e de vigilância. Neste artigo, apresenta-se uma metodologia simples, econômica e acessível para a quantificação de carbofurano em tubérculos. O método de voltametria diferencial de pulso (DPV) para carbofurano foi validado para sua quantificação em batata. O estudo foi realizado usando como eletrólito de suporte a

solução *buffer* Britton-Robinson, um eletrodo de trabalho de carvão vítreo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina como eletrodo auxiliar. O inseticida em batata foi extraído por distribuição sólida-líquida, e os resultados obtidos foram comparados por espectroscopia UV-Vis, o que permitiu deduzir que o método voltamétrico gera resultados satisfatórios, precisos e confiáveis para a quantificação de carbofurano em amostras desse tubérculo. Esses resultados são uma evidência do uso de carbofurano no município de Ventaquemada (Boyacá, Colômbia). Esse método de detecção de carbofurano pode ser utilizado como ferramenta para supervisionar o uso desses compostos químicos na batata.

Palavras chave: eletroquímica, inseticidas, produtos agrícolas, *Solanum tuberosum*

Introducción

La papa es un alimento de consumo básico que, por sus características nutricionales y sensoriales, puede ser parte de una alimentación saludable y variada. Se obtiene a partir de la planta solanácea *Solanum tuberosum* L., que específicamente corresponde a los tubérculos formados por engrosamiento subterráneo. Este alimento se ubica en el cuarto puesto a nivel mundial como producto básico de la canasta familiar, superado solamente por el maíz, el trigo y el arroz. La superficie cultivada y el consumo per cápita han aumentado en más del 45 % desde 1960 (Salcedo y Guzmán 2014).

Debido al contenido nutricional de carbohidratos, vitaminas y minerales, el cultivo de la papa se considera decisivo para la seguridad alimentaria de cientos de millones de personas del mundo en desarrollo (Salcedo y Guzmán 2014). En Colombia, es el alimento de mayor consumo per cápita aparente en el país (62 kg/año), especialmente, en la población de estratos socioeconómicos bajos (Fedepapa 2015).

Alrededor de 90.000 familias se encuentran vinculadas hoy en día con la explotación directa de este cultivo, que genera cerca de 20 millones de jornales al año. Algunas estimaciones consideran que, en todo el país, el cultivo de la papa genera unos 104.456 empleos directos, además de otros relacionados con la distribución de insumos, empaques, maquinaria, semillas, procesamiento y comercialización (SIC 2014). Los departamentos que presentaron mayor producción de papa en el 2014 fueron Boyacá, Cundinamarca, Nariño y Antioquia, entre otros, con un total de 2.490.800 toneladas y con un rendimiento de 20,4 t/ha (Fedepapa 2015). Infortunadamente, se ha detectado exceso de organofosforados y carbamatos en la papa, lo que constituye un problema para el consumidor, ya que la fritura no garantiza que se pierdan estas sustancias tóxicas (Borráz 2011).

Los plaguicidas son usados a nivel mundial en las actividades agrícolas para controlar plagas, sin embargo, su uso indiscriminado puede ser un riesgo

para las personas, los animales y el medioambiente (Chang y Lee 2012). Dentro de los pesticidas más utilizados en Colombia está el carbofurano (2,3 dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-metilcarbamato), que es un insecticida y acaricida de contacto, sistémico y de amplio espectro, usado en una gran variedad de cultivos (Tamrakar et al. 2007; Bermúdez et al. 2011). Su alta toxicidad y acumulación en los seres vivos ha incrementado la preocupación en cuanto a la salud humana y la seguridad alimentaria (Garbin et al. 2007; Khanmohammadia et al. 2007; Wang et al. 2009).

La dosis letal media (LD_{50}) del carbofurano para ratas es de 50 mg/kg. El límite máximo residual (LMR) en tubérculos es de 0,2 mg/kg (OMS y FAO 2013). Sus propiedades tóxicas incluyen la inhibición de la acetilcolinesterasa, convulsiones violentas y trastorno neuromuscular si se inhala (Shiryō 1994). También se reporta que es teratogénico, genotóxico, mutagénico y afecta a los embriones (Cohen et al. 1994; Gera et al. 2011). Debido a su gran toxicidad y aplicabilidad se reportan varios métodos de cuantificación de sus residuos, dentro de los que están la espectrofotometría UV-Vis (Tamrakar et al. 2007), la cromatografía líquida de alto rendimiento (Tennakoon et al. 2009; Otieno et al. 2010; Bermúdez et al. 2011), la cromatografía de gases (Petropoulou et al. 2006), la fluorimetría (Pacioni y Veglia 2003), los sensores amperométricos (Sun et al. 2012) y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Bravo et al. 2005; Tennakoon et al. 2009; Otieno et al. 2010).

Es necesario, sin embargo, buscar metodologías accesibles e innovadoras como la voltametría, que constituye una alternativa de amplio espectro, económica, versátil y amigable con el ambiente, ya que otros métodos usados comúnmente son caros. Es por esta razón que en pocas universidades e institutos de investigación colombianos se cuantifican estos plaguicidas y, en consecuencia, no se encuentran muchos estudios en el país relacionados con dichos compuestos. La electroquímica es una opción para el análisis de trazas de metales pesados, aniones, sulfuros, nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos en aguas, alimentos y productos químicos, puesto

que es un ensayo no destructivo, de fácil operatividad y puede alcanzar una mayor sensibilidad (Jakumnee et al. 2001; Segura 2003; Rosolina et al. 2015). Además, debido a la reducción de reactivos y, por ende, de residuos (que pueden ser tratados con relativa facilidad) es una técnica amigable con el medioambiente.

El objetivo de este trabajo fue validar el método electroquímico con electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo para la cuantificación de carbofurano en papa. Además, se llevó a cabo un estudio exploratorio para la detección y cuantificación de estos insecticidas en la papa distribuida en el municipio de Ventaquemada (Boyacá).

Materiales y métodos

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico: hidróxido de sodio 98 %, ácido bórico 99,8 %, ácido fosfórico 85 % (Merck), carbofurano 98 % (Sigma), ácido acético 99,5 %, ditionito de sodio 85 % (Panreac) y nitrógeno gaseoso (99 % pureza). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada con conductividad menor de 0,05 uS (sistema Milli-DiTM y Simplicity). Se verificaron las condiciones óptimas de funcionamiento y calibración de los equipos necesarios para la validación del método, dentro de los que se encuentran un analizador voltamperométrico BAS CV 50 W (equipado con un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino), una balanza analítica Aventure Ohaus (sensibilidad 0,0001 g) y pH-metro Sartorius Schott CG 842 resolución 0,01. La comparación de resultados de voltametría diferencial de pulso frente al método espectrofotométrico UV-Vis se realizó en un equipo Genesys UV 10. Todos los equipos cuentan con sus certificados de calibración.

Se preparó una solución *stock* de carbofurano de 1.000 mg/L en agua desionizada. Para la solución de trabajo, se tomaron 10 mL de la solución *stock* en un balón de 100 mL y se aforaron con agua desionizada. Su concentración se ajustó a 100 mg/L, de la cual se llevaron 10 mL a un balón

de 100 mL y se aforaron con agua desionizada. La concentración final de esta solución fue de 10 mg/L. El electrolito de soporte usado fue un *buffer* Britton-Robinson, para cuya preparación se adicionó a un balón de 100 mL, 0,618 g de ácido bórico, 0,56 mL de ácido acético y 0,48 mL de ácido ortofosfórico, todo lo cual se aforó con agua desionizada y se ajustó a pH 5 con NaOH 0,1 M.

Las muestras de tubérculos de papa (*S. tuberosum*) de las variedades tuquerreña y R12 fueron recolectadas de forma aleatoria en la central de abasto y supermercados del municipio de Ventaquemada. Se tomaron dos muestras representativas del tubérculo de 2 kg para ser usadas como muestras naturales y fortificadas, respectivamente, en la validación; y 35 muestras adicionales para detectar y cuantificar el plaguicida con el método ya validado.

El producto se lavó, se secó y se sometió a la extracción del insecticida según la metodología modificada de extracción sólido-líquido propuesta por Ni et al. (2005) y Leoni y et al. (1992), autores que proponen una extracción sólido-líquido con acetona y diclorometano como solventes. Para optimizar el proceso se llevó a cabo una extracción Soxhlet adicional con diclorometano. Se tomaron 4 mL de electrolito de soporte (Britton-Robinson), se adicionaron 3 mL de muestra extraída y se ajustó a pH5 para carbofurano. La mezcla obtenida se transfirió a la celda electroquímica, se programó el equipo según la optimización previa de los parámetros (que se muestran en la sección de "Resultados") y se procedió a la medición.

Para la validación del método, inicialmente se llevó a cabo la limpieza del sistema de electrodos. Luego, se procedió a la selección de las condiciones instrumentales dentro de las que están el potencial inicial, el potencial final, la desoxigenación de la muestra, el tiempo de quietud, sensibilidad, amplitud, frecuencia de onda y rango de potencial para el insecticida. Se determinaron los principales atributos del método: límite de detección (DL), límite de cuantificación (QL), sensibilidad (Eurachem 2005), precisión (coeficiente de variación $\leq 5\%$)

y exactitud (porcentaje de recuperación). Esto se logró mediante la evaluación de seis lotes de soluciones compuestas por un blanco, un estándar alto, un estándar bajo, dos muestras naturales, un adicionado alto y un adicionado bajo, cuyo estudio fue llevado a cabo por dos analistas. Los resultados fueron contrastados con los obtenidos en contramuestras por el método espectrofotométrico referenciado por Tamrakar et al. (2007).

Las muestras se analizaron al azar por triplicado; en total fueron realizados 128 ensayos por dos analistas. Las variables examinadas fueron los lotes de soluciones. Las diferencias significativas se determinaron mediante un análisis de varianza con el *software* estadístico SPSS 18 para Windows, con un 95 % de nivel de confianza.

Resultados y discusión

Los parámetros finales establecidos para el método fueron los siguientes: desoxigenación de la muestra (5 min), rango de potencial de trabajo (500-1000 mV), sensibilidad (10 μ A/s), tiempo de quietud (5 s) y velocidad de barrido (25 mV/s). El carbofurano presentó potencial de oxidación por voltametría diferencial de pulso en 678 mV (figura 1), lo que concuerda con los estudios llevados a cabo por Ni et al. (2005), quienes determinaron cuatro pesticidas carbamatos por la misma técnica de análisis y hallaron un potencial de oxidación de 688 mV para este plaguicida. La selección del pH óptimo de trabajo se evaluó con el fin de observar la relación de este parámetro frente a la intensidad de corriente de la especie electroactiva. Se obtuvieron resultados óptimos a un pH 5, lo que significa que el método presenta un mejor desempeño en este valor de pH.

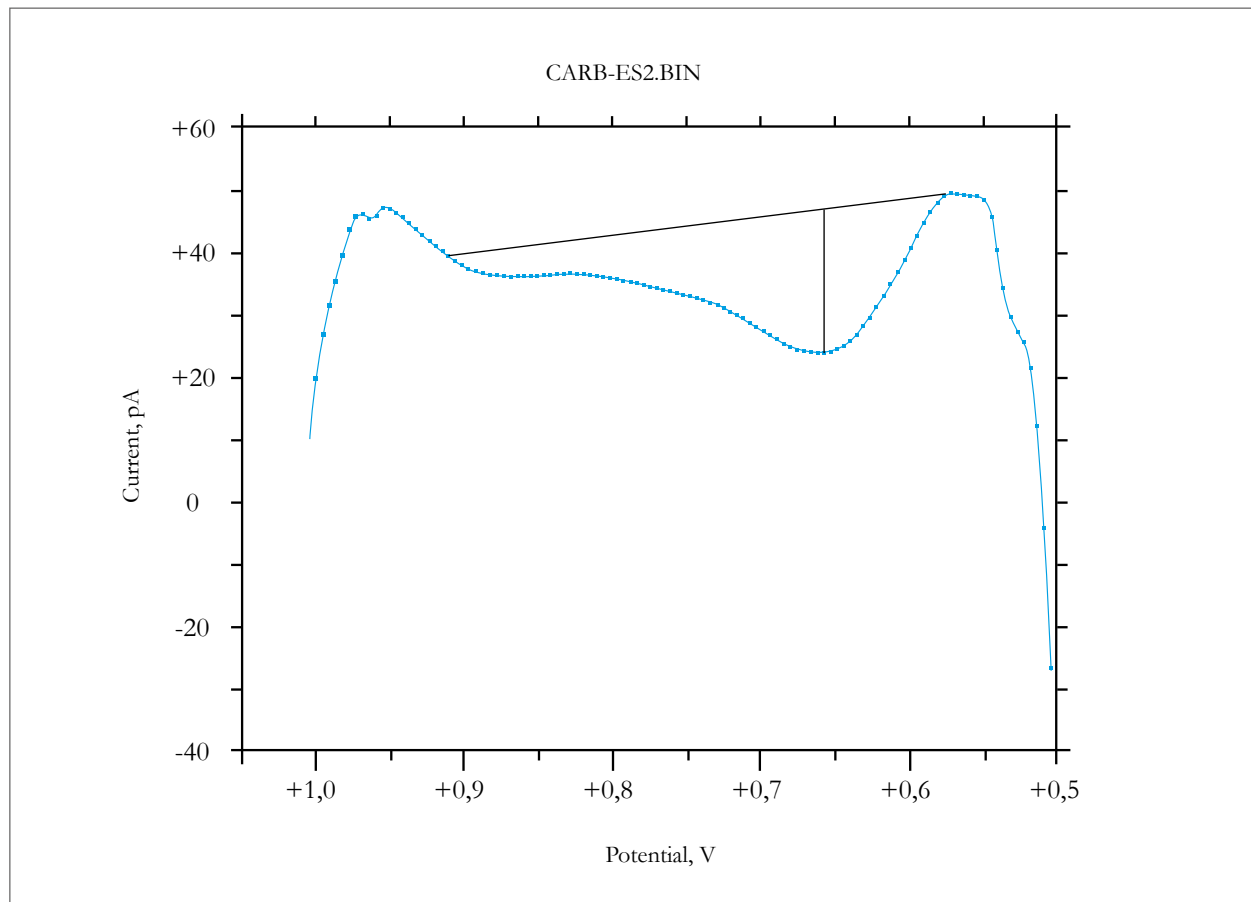


Figura 1. Voltamograma para carbofurano por voltametría de diferencial de pulso.
Fuente: Elaboración propia

En cuanto a la linealidad (figura 2), el valor del coeficiente de correlación (r^2) para el método evaluado fue de 0,989, lo que permite garantizar que existe proporcionalidad de la intensidad con respecto a la concentración y asegura que los resultados se ajustan a una ecuación de tipo lineal. La sensibilidad del método se calculó con la pendiente de la curva de trabajo, dado que esta define la razón de cambio o de respuesta por unidad de concentración, la cual quedó establecida para carbofurano en $3 \text{ E-}9$.

La precisión evaluada mostró resultados confiables, pues los coeficientes de variación determinados cumplieron con el criterio de aceptación ($\leq 5 \%$). Se llevó a cabo un análisis de varianza (tabla 1) en el que se apreció que no existían diferencias estadísticas significativas entre los analistas y las muestras, pues el F calculado fue menor que el F crítico, lo que indica que el método funciona independientemente de la persona que lo lleve a cabo y de las soluciones que se evalúen.

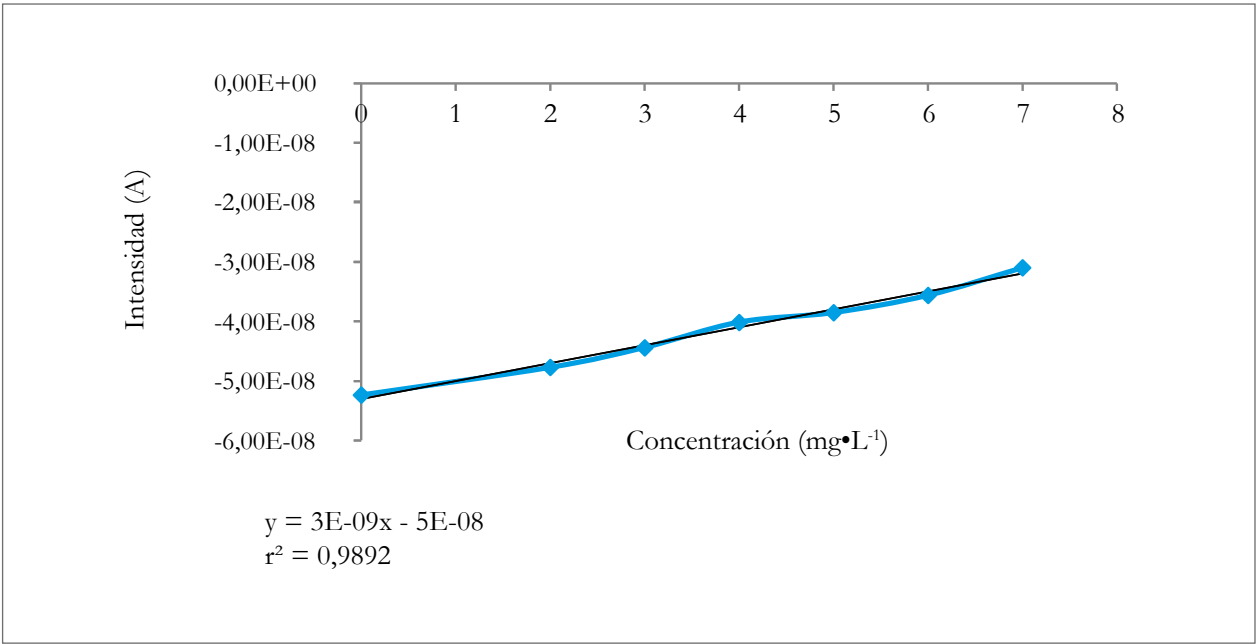


Figura 2. Linealidad de carbofurano.
Fuente: Elaboración propia

Tabla 1. Análisis de varianza para carbofurano

Análisis de varianza						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F calculado	Probabilidad	Valor crítico para F
Lotes de soluciones	5,7013	5	1,1402	1,3218	0,3834	5,0503
Analistas	0,0394	1	0,0394	0,0456	0,8391	6,6078
Error	4,3132	5	0,8626			
Total	10,0540	11		1,3675	1,2226	11,6582

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 2 se pueden observar los resultados en los atributos de la validación del método voltamétrico. El coeficiente de variación está por debajo del 5 % y los porcentajes de recuperación, sobre el 85 %, lo que indica que la precisión y la exactitud son adecuadas y se acercan a los criterios de aceptación del Ministerio de Salud (Costa Rica) (2011). Esto concuerda con otros estudios que usaron técnicas instrumentales como la cromatografía líquida de alta eficacia (Valencia et al. 2010; Dors et al. 2011).

Los límites de detección y cuantificación (150 y 200 $\mu\text{g/kg}$, respectivamente) son similares a lo

encontrado por Valencia et al. (2010) en suelos por la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-UV) y en arroz por HPLC-DAD (70 y 200 $\mu\text{g/kg}$, respectivamente) (Dors et al. 2011), pero más altos que los hallados por HPLC-DAD en aguas subterráneas aledañas a cultivos de algodón en la región de Mato Grosso (Brasil) (Carbo et al. 2008). Todo el estudio desarrollado permite afirmar que los resultados obtenidos por el método voltamétrico propuesto para la cuantificación de carbofurano en papa son confiables, pues demuestran mantener los criterios fundamentales de linealidad, precisión y exactitud.

Tabla 2. Parámetros de validación para carbofurano en papa

Atributo	Carbofurano
Nivel de confianza %	95
Límite de detección	150 $\mu\text{g/kg}^1$
Límite de cuantificación	200 $\mu\text{g/kg}^1$
Sensibilidad I/ppm	3,17E-09
Recuperación adicionado alto %	85,6
Recuperación adicionado bajo %	90,2
Precisión (coeficiente de variación) %	3,3
Exactitud %	95,6

Fuente: Elaboración propia

Con el fin de evaluar si el método de validación se encontraba o no en un estado de control estadístico se elaboraron las cartas control. Se compararon los valores de las medias de concentración obtenidas en diez mediciones de un estándar alto del insecticida y se encontró que los resultados están dentro de los límites de control, lo que permite deducir que el proceso y las variables aleatorias en el proceso de validación son controlables (figura 3).

Una vez validado el método voltamétrico para la cuantificación de carbofurano, se aplicó a los estándares y se verificó la confiabilidad de las mediciones voltamétricas. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por el método de

espectrofotometría UV-Vis. Las concentraciones del insecticida halladas en las muestras y los estándares por voltametría fueron superiores a los del método de referencia, es decir, el método es más sensible y registra concentraciones más bajas del analito en muestras de papa. Esta diferencia se evaluó por medio de un análisis de varianza de un factor, en el cual se tuvo como referencia la concentración de los estándares. No se presentaron diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) en la concentración de los estándares del compuesto por las dos técnicas de análisis. La técnica voltamétrica utilizada en este trabajo fue llevada a cabo con un nivel de confiabilidad del 95 %.

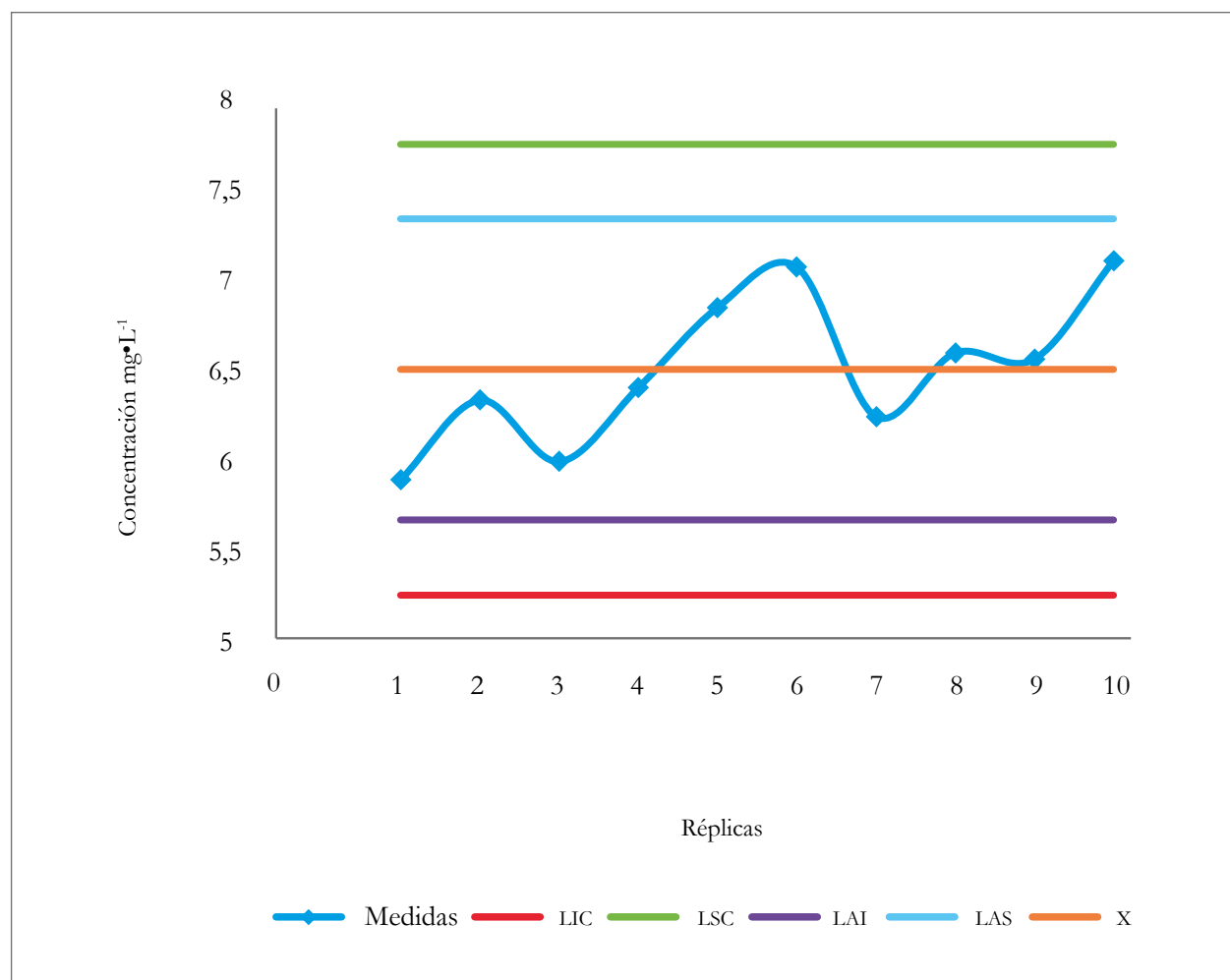


Figura 3. Carta de control de carbofurano (7 mg/L).

Fuente: Elaboración propia

En cuanto a los resultados de las 35 muestras de papa provenientes de Ventaquemada (Boyacá) se detectó carbofurano en todas las muestras analizadas, con valores entre 0,256 y 0,739 mg/kg, lo cual excede el límite máximo residual presentado por la FAO (0,2 mg/kg) (OMS y FAO 2013). Lo anterior indica que este pesticida está siendo usado de forma inadecuada en el norte del municipio para el control de insectos. En la mayoría de los productos agrícolas, los residuos de plaguicidas sufren una reducción durante el procesamiento (Pareja et al. 2011), por lo tanto, se recomienda hacer el estudio en papa procesada.

El monitoreo de residuos de plaguicidas en alimentos es de crucial importancia para determinar el grado de exposición de una población y prevenir

las posibles consecuencias toxicológicas a largo plazo. Además, la implementación de estos programas generaría un cambio de actitud en los agricultores para que estos cultiven los productos de acuerdo con las normas establecidas como buenas prácticas agrícolas.

Conclusiones

Las condiciones instrumentales y los principales parámetros de validación del método voltamétrico diferencial de pulso para la cuantificación de carbofurano en papa se establecieron de forma que se logró obtener resultados válidos y con un nivel de confianza del 95 %. Los límites de detección y cuantificación fueron de 150 y 200 µg/kg

respectivamente, y la precisión y exactitud estuvieron dentro de los criterios de aceptabilidad.

Se evaluó el contenido de carbofurano en muestras de papa distribuidas en el municipio de Ventaquemada (Boyacá) y se encontró que los valores están entre 0,256 y 0,739 mg/kg, lo cual excede el límite máximo residual presentado por OMS y FAO (2013). Lo anterior indica que se está haciendo un uso indebido de este plaguicida en el cultivo de papa en dicha región.

En este estudio se utiliza un método alternativo para la cuantificación de carbofurano en papa, en el que se destaca la reducción de reactivos y residuos, una fácil operatividad y una sensibilidad similar al método usado comúnmente (la cromatografía líquida de alta eficiencia).

Referencias

- Bermúdez-Couso A, Fernández-Calviño D, Pateiro-Moure M, Nóvoa-Muñoz J, Simal-Gándara J, Arias-Estévez M. 2011. Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils. *J Hazard Mater*. 190(1-3):159-167.
- Borráz A. 2011 oct 8. Detectan excesos de químicos en cultivos de papa. *UN Periódico* [internet]. Secc. Agro. [consultado 2015 feb 10]. <http://www.unperiodico.unal.edu.co/dper/article/detectan-exceso-de-quimicos-en-cultivos-de-papa.html>.
- Bravo R, Caltabiano LM, Fernández C, Smith KD, Gallegos M, Whitehead RD, Weerasekara G, Restrepo P, Bishop AM, Pérez JJ, et al. 2005. Quantification of phenolic metabolites of environmental chemicals in human urine using gas chromatography-tandem mass spectrometry and isotope dilution quantification. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 820(2):229-236.
- Carbo L, Souza V, Dore E, Ribeiro ML. 2008. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. *J Braz Chem Soc*. 19(6):1111-1117.
- Chang CF, Lee SC. 2012. Adsorption behavior of pesticide methomyl on activated carbon in a high gravity rotating packed bed reactor. *Water Res*. 46(9):2869-2880.
- Cohen SM, Cano M, Johnson LS, StJohn MK, Asmoto M, Garland EM, Thyssen JH, Sangha GK, Van Goethem DL. 1994. Mitogenic effects of propoxur on male rat bladder urothelium. *Carcinogenesis*. 15(11):2593-2597.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por el apoyo financiero del Convenio 0212-2013, titulado "Sistema de detección *in situ* de plaguicidas en la cadena de la papa al alcance de los agricultores". También agradecen a los revisores (pares anónimos) por sus comentarios que ayudaron a mejorar el manuscrito.

Descargos de responsabilidad

La presente investigación fue financiada por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) y Colciencias. Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

- Dors G, Primel E, Fagundes C, Mariot C, Badiale-Furlong E. 2011. Distribution of pesticide residues in rice grain and in its coproducts. *J Braz Chem Soc*. 22(10): 1921-1930.
- Eurachem. 2005. Métodos analíticos adecuados a su propósito. 2.ª ed. México: Centro Nacional de Metrología.
- [Fedepapa] Federación Colombiana de Papa. 2015. Estadísticas; [consultado 2015 feb 14]. http://www.fedepapa.com/?page_id=409.
- Garbin JR, Milori DM, Simoes ML, Da Silva WT, Neto LM. 2007. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. *Chemosphere*. 66(9):1692-1698.
- Gera N, Kiran N, Mahmood A. 2011. Carbofuran administration induces genotoxic effects in epithelial cells across crypt-villus axis in rat intestine. *Pestic Biochem Physiol*. 100(3):280-283.
- Jakumnee J, Suteerapataranon S, Vaneesorn Y, Grudpan K. 2001. Determination of cadmium, copper, lead and zinc by flow voltammetric analysis. *Anal Sci*. 17 Suppl:399-401.
- Khanmohammadia M, Karimi MA, Ghasemi K, Jabbari M, Garmarudi AB. 2007. Quantitative determination of Malathion in pesticide by modified attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry applying genetic algorithm wavelength selection method. *Talanta*. 72(2):620-625.
- Leoni V, Caricchia AM, Chiavarini S. 1992. Multiresidue method for quantitation of organophosphorous pesticides in vegetable and animal foods. *J AOAC Int*. 75:511-518.

- Ministerio de Salud (Costa Rica). 2011. Guía de validación de métodos analíticos. Ministerio de Salud de Costa Rica; [consultado 2016 may 14]. <https://goo.gl/VJtUwR>.
- Ni Y, Qiu P, Kokot S. 2005. Simultaneous voltammetric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. *Anal Chim Acta*. 537(1-2):321-330.
- [OMS] Organización Mundial de la Salud, [FAO] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 2013. Residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos. Codex Alimentarius; [consultado 2014 nov 26]. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/es/>.
- Otieno PO, Lalah JO, Virani M, Jondiko IO, Schramm KW. 2010. Carbofuran and its toxic metabolites provide forensic evidence for furadan exposure in vultures (*Gyps africanus*) in Kenya. *Bull Environ Contam Toxicol*. 84(5):536-544.
- Pacioni NL, Veglia AV. 2003. Determination of carbaryl and carbofuran in fruits and tap water by cyclodextrin enhanced fluorimetric method. *Anal Chim Acta*. 488(2):193-202.
- Pareja L, Césio V, Heinzen H, Fernández-Alba AR. 2010. Analytical methods for pesticide residues in rice. *Trends Anal Chem*. 30(2):270-291.
- Petropoulou SS, Gikas E, Tsarbopoulos A, Siskos PA. 2006. Gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for the quantitation of carbofuran, carbaryl and their main metabolites in applicators' urine. *J Chromatog A*. 1108(1):99-110.
- Rosolina SM, Chambers JQ, Lee CW, Xue ZL. 2015. Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions. *Anal Chim Acta*. 893:25-33.
- Salcedo S, Guzmán L, editores. 2014. Agricultura familiar en América Latina y el Caribe: recomendaciones de política. Santiago, Chile: [FAO] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- Segura JM. 2003. Polarografía moderna: una herramienta indispensable en el análisis de contaminantes a niveles de trazas y ultra trazas. *Quím Ind*. 541:18-28.
- Shiryō KG. 1994. Toxic and hazardous industrial chemical, safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo, Japan: International Technical Information Institute.
- [stc] Superintendencia de Industria y Turismo. 2014. Cadena productiva de la papa: diagnóstico de libre competencia. Superintendencia de Industria y Turismo; [consultado 2016 oct 20]. <https://goo.gl/Lv7Sfz>.
- Sun X, Zhu Y, Wang X. 2012. Amperometric immunosensor based on deposited gold nanocrystals/4,4'-thiobis-benzenethiol for determination of carbofuran. *Food Control* 28:184-191.
- Tamrakar U, Pillai AK, Gupta V. 2007. A simple colorimetric method for the determination of carbofuran and its application in environmental and biological samples. *J Braz Chem Soc*. 18(2):337-341.
- Tennakoon S, Perera B, Haturusinghe L. 2009. Intentional poisoning cases of animals with anticholinesterase pesticide-carbofuran in Sri Lanka. *Leg Med (Tokyo)*. 11(1 Suppl):500-502.
- Valencia YA, Potosí SF, Valencia EM, Bravo I. 2010. Validación de una metodología para la determinación de carbofurán en suelos mediante cromatografía líquida de alta eficiencia con detección ultravioleta (CLAR-UV). *Rev Colomb Quím*. 39(3):359-370.
- Wang H, Wang J, Choi D, Tang ZW, Wu H, Lin YH. 2009. EQCM immunoassay for phosphorylated acetylcholinesterase as a biomarker for organophosphate exposures based on selective zirconia adsorption and enzyme-catalytic precipitation. *Biosens Bioelectron*. 24(8):2377-2383.
- [WHO] World Health Organization. 2010. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. Geneva, Switzerland: WHO Press.